Ueber einige

isomere Naphtalinderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen phil. Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

S. Lichtenstein
aus Odessa.

Karlsruhe.
Druck der Aktiengesellschaft „Badenia".
1896.

Seinen lieben Eltern

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. P. Friedlaender im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe begonnen und im technologischen Gewerbe-Museum zu Wien beendigt.

Für diese wohlwollende Anregung, sowie die freundliche Unterstützung und Belehrung, die mir seitens meines hochverehrten Lehrers hierbei zu Teil wurde, kann ich nicht umhin, auch an dieser Stelle desselben in Innigkeit und aufrichtiger Dankbarkeit zu gedenken.

Gleichzeitig möge es mir vergönnt sein, Herrn Geheimen Hofrat Professor Dr. C. Engler, Herrn Professor Dr. E. Dieckhoff, sowie Herrn Dr. Kamps für die mir während meiner Studienzeit an der technischen Hochschule stets bereitwilligst erwiesenen lehrreichen Winke hiermit herzlichst zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0011

Inhaltsverzeichniss.

	Seite
Einleitung	9
Experimenteller Teil	11
Darstellung von Dioxynaphtalinmonosulfosäure G	14
Amidonaphtolmonosulfosäure G oder γ	16
Amidonaphtolsulfosäure R. 3,2,6	18
Amidonaphtolsulfosäure R. 2,3,6	20
Diamidonaphtalinmonosulfosäure R. 2,3,6	23
Oxynaphtylphenylamin 1,7	25
Nitrosodioxynaphtoëmonosulfosäure	28
Nitrosodioxynaphtoësäure 4,7,1,2	30
Nitrosodioxynaphtoësäure 5,8,2,3	31

Einleitung.

Das Azofarbstoffgebiet verdankt seine ungeahnte Ausdehnung hauptsächlich der Erfahrung, dass die Naphtole, Naphtylamine, Amidonaphtole, und deren Sulfosäuren in hohem Maasse das Bestreben haben, sich mit Diazoverbindungen zu äusserst wertvollen Farbstoffen zu combinieren. Es ist H. Caros Verdienst, dieses Gebiet erschlossen zu haben. Durch die wertvollen Eigenschaften des aus Sulfanilsäure und α- resp. β-Naphtol entstehenden Orange angeregt, suchte Caro die Abhängigkeit der Färbeeigenschaften von den Komponenten festzustellen. Schon der erste Versuch, β-Naphtol mit diazotierter Naphtionsäure zu combinieren, genügte um ein Gebiet zu eröffnen, auf dem der Schwerpunkt der ganzen Farbenindustrie bis auf den heutigen Tag ruht. Die meisten Azofarbstoffe, welche neben grosser Licht- und Waschechtheit hervorragende färberische Eigenschaften besitzen, gehören dieser Klasse an. Ein weiterer nicht minder bedeutender Fortschritt war die Entdeckung zweier äusserst wichtiger β-Naphtoldisulfosäuren der sogenannten R- und G-Säure. Kaum war es dem Entdecker dieser Säuren, H. Baum, gelungen, dieselben

in die Technik einzuführen, da wurden nach kurzer Zeit durch Combination der R- und G-Säure mit der grossen Zahl Diazoverbindungen äusserst wertvolle Farbstoffe erhalten; es währte nicht lange und die Baum'schen Säuren wurden Muttersubstanzen einer Farbstoffreihe, welche alle möglichen Nuancen zwischen Orange und Bordeauxrot aufweisen konnten.

Es möge hier noch darauf hingewiesen werden, dass es Baum beim Studium dieser Säuren gelungen ist, auf das sicherste nachzuweisen, wie sehr eine Verunreinigung durch isomere Verbindungen die Nuance der Farbstoffe beeinflussen können. Diesen Versuchen ist das Streben der modernen Technik, mit möglichst einheitlichen Substanzen zu operieren, zu verdanken.

In neuester Zeit werden die G- und R-Säuren auch zur Darstellung der Dioxy-, sowie der Amidooxynaphtalinsulfosäuren benutzt.

Obgleich diese Säuren schon seit länger als zwanzig Jahren bekannt sind und seit geraumer Zeit in der Technik im Grossen dargestellt werden, so sind dieselben in der rein wissenschaftlichen Literatur noch nicht genauer beschrieben. Herr Professor Dr. Paul Friedländer hat mich veranlasst, diese Körper rein darzustellen und zu untersuchen. An diese Versuche werde ich mir erlauben, die Beschreibung einiger von mir neu dargestellter Körper anzufügen.

Experimenteller Teil.

Die Bildung der R- und G-Säuren durch Sulfurieren von β-Naphtol mit der 4—5 fachen Menge conc. Schwefelsäure ist seit der neusten Zeit sehr eingehend studiert worden, und man ist dabei zu höchst interessanten Resultaten gelangt. Noch selten ist es gelungen, den Einfluss der Temperatur auf eine Reaction so zu verfolgen, wie beim Sulfurieren von β-Naphtol.

Wird fein gepulvertes β-Naphtol in der doppelten Menge 66° B. Schwefelsäure eingerieben und auf 35—40° C. circa eine Stunde erhitzt, so erhält man durch Aussalzen die 2,1 β-Naphtolsulfosäure, die wegen ihres leichten Zerfalls in die Componenten als Naphtylschwefelsäure [1]) angesehen wurde. Wird 1 Gr. β-Naphtol mit 2 Teilen 66° B. Schwefelsäure, oder auch die oben beschriebene 2,1 β-Naphtolsulfosäure auf 70° C. einige Zeit erhitzt, so resultieren die 2,8 und 2,6 β-Naphtolsulfosäuren. So erhielt Bayer [2]) beim Eintragen von 1 Tl. β-Naphtol in 2 Tl. conc. Schwefelsäure bei 60—70° C. die 2,8 β-Naphtolsulfo-

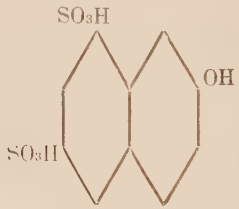
---

1) Nietzki Ber. 15. 305.

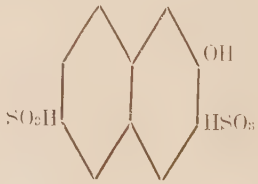
2) Bayer D. R. P. 18027. 20397, 26673.

säure die sogen. Croceinsäure in 70% Ausbeute vom angewandten β-Naphtol; der Rest ist die isomere 2,6 β-Naphtolsulfosäure, die sogen. Schäffer'sche Säure. Letztere entsteht der Hauptmenge nach, wenn die Sulfurierung bei 105° C. vorgenommen wird. [1])

Diese Monosulfosäuren werden durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure in die Stelle 6 resp. 3 sulfuriert, wobei dann die β-Naphtoldisulfosäure G von der Stellung 2,6,8

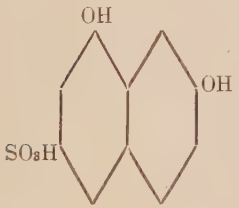


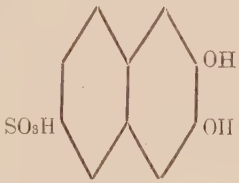
und die β-Naphtoldisulfosäure R von der Stellung 2,3,6 entstehen.



[1]) Schäffer Ann. 152. 296; Claus Ber. 14. 1477; Armstrong Ber. 15. 200.

In bekannter Weise lässt sich durch Einwirkung von Aetznatron bei höheren Temperaturen in beiden Säuren eine Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzen, und man erhält dann die Dioxynaphtalinmonosulfosäure G von der Stellung 2,8,6, und entsprechend die Dioxynaphtalinmonosulfosäure R von der Stellung 2,3,6





Diese Reaction wurde kurz angegeben in einer versagten Patentanmeldung von Meister, Lucius und Brüning [1]). Die β-Naphtolsulfosäure R wurde in ihren Reactionen und Umsetzungen von P. Friedländer und S. v. Zakrzewski [2]) beschrieben, über die Dioxynaphtalinmonosulfosäure G liegen dagegen noch keine nähere Angaben vor, und schien es mir deshalb nothwendig, die sehr kurze Beschreibung der Patentanmeldung zu controlieren, eventuell zu vervollständigen. Ich wurde hierbei in sehr liberaler Weise von den Farbwerken, vormals Meister, Lucius und Brüning, durch Ueberlassung von Ausgangsmaterial

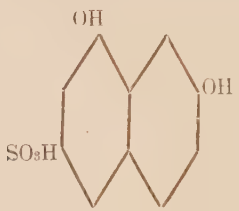
---

[1]) F. 4153 vom 5. Mai 1889.

[2]) Ber. 27, 761.

wesentlich unterstützt, und sei es mir an dieser Stelle gestattet, denselben meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Darstellung von Dioxynaphtalinmonosulfosäure G.



50 Gr. β-Naphtoldisulfosäure G wurden mit 200 Gr. Aetznatron und wenig Wasser unter ständigem Umrühren verschmolzen, bis eine Probe der Schmelze in Wasser gelöst nicht mehr die charakteristische Fluorescenz der β-Naphtoldisulfosäure zeigt. Löst man hierauf die Schmelze in Wasser und säuert schwach mit Salzsäure an, so scheidet sich bei längerem Stehen aus der gesättigten Kochsalzlösung das Natronsalz der Dioxynaphtalinmonosulfosäure in dunkel gefärbten, kompakten Krystallen ab, welche zum Unterschied von dem isomeren Natronsalz der β-Naphtoldioxysulfosäure R in Kochsalzlösung sehr leicht löslich ist.

Das dioxysulfosäure Natron G kann man am besten reinigen, wenn man seine leichte Löslichkeit in Alkohol benutzt und es im Extractionsapparat mit

siedendem Alkohol behandelt, wobei wenig dunkel gefärbte Verunreinigung zurückbleibt. Beim Verdunsten des Alkohols bleiben schwach gelblich gefärbte Nädelchen zurück, welche zum konstanten Gewicht getrocknet und analysiert die Zusammensetzung $C_{10}H_5(OH)_2SO_3Na$ ergaben.

Na-Bestimmung.

Angewandte Substanzmenge
= 0,3617 Gr.
Erhalten Na_2SO_4 = 0,099 = 8,82 % Na
berechnet = 8,76 % „

Dieses Salz löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in concentrirter Kochsalzlösung, aus welcher es in dicken honiggelben Nadeln krystallisiert. Eisenchlorid giebt in der schwach angesäuerten Lösung eine schnellverschwindende, grüngelbe, dagegen Chlorkalk eine beständige rote Färbung.

Das Zn-Salz.

Dies wurde aus dem gereinigten Natronsalz durch Versetzen seiner heissen Lösung mit einer conc. Lösung von Chlorzink dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser wurde das Zinksalz in wässriger Lösung mit fester Soda versetzt, und das Zink aus dem abgeschiedenen $ZnCO_3$ als Zinkoxyd bestimmt.

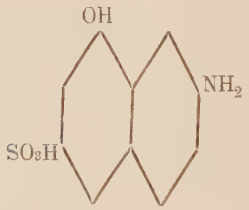
Zn-Bestimmung.

Angewandte Substanzmenge

$[C_{10}\ H_5\ (OH_2)\ SO_3]_2\ Zn$ — 0,1735 Gr.
Erhalten ZnO = 0,0285 = 13,19% Zn
berechnet = 13,54% „

Das Zinksalz ist in Wasser schwer löslich, dagegen leicht in Alkohol. Zur Unterscheidung dieses Salzes von den übrigen der Dioxysulfosäure G. sei erwähnt, dass diese in Wasser sehr leicht löslich sind.

Amidonaphtolmonosulfosäure G oder γ.



Während die Dioxynaphtalinmonosulfosäure G. technisch nicht verwendet wird, ist eine ihr nahe verwandte Säure, welche an Stelle der Hydroxylgruppe 2 eine Amidogruppe enthält, die Amidonaphtolmonosulfosäure G. oder γ. für die Farbenfabrikation von grosser Wichtigkeit. Man sollte erwarten, dass sich diese letztere durch Erhitzen der Dioxysulfosäure mit Ammoniak darstellen liesse, und in der That ist

diese Reaction auch in dem Patent N. 62964 beschrieben. Nach dieser Angabe sollte sich die Säure bei mehrstündigem Erhitzen der Dioxysulfosäure mit conc. Ammoniak auf 120—130° bilden. Es gelang mir aber nicht bei wiederholtem Nacharbeiten dieses Verfahrens, auch nicht durch einige von mir vorgenommene Abänderungen der Angabe, mehr als sehr minimale Mengen dieser Säure zu erhalten. Jedenfalls kann die betreffende Säure auf diesem Wege technisch nicht dargestellt werden, dagegen erhielt ich die Amidonaphtolmonosulfosäure G bei Benutzung der Angaben des Patents N. 53097 der Farbwerke, vormals Meister, Lucius & Brüning, durch Schmelzen von β-Naphtylamindisulfosäure G. mit Aetznatron und Ausfällen der Säure aus alkalischer Lösung mit Salzsäure. Die freie Säure bildet farblose Nädelchen, welche in Wasser schwer löslich sind. Eine N_2-Bestimmung derselben ergab folgende Resultate:

N_2 - Analyse.

Verbrannte Substanzmenge
- 0,200 Gr.
Erhalten: 10,12 ccm N_2
bei 19° C und 761 mm. Druck

$$P = \frac{10{,}12\ (761-16)\ 0{,}1256}{760\,(1 + 0{,}00367 \cdot 19)\ 0{,}200} = 5{,}82\%\ N_2$$

berechnet = 5,85%. „

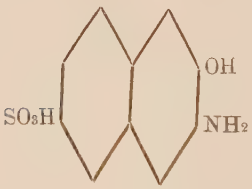
Die Salze der Säure sind ausnahmslos in Wasser leicht löslich und zeigen in Lösung eine blaue Fluorescenz. Ich erhielt das Baryumsalz durch Kochen der

Säure mit überschüssigem Kohlensäurebaryt und Versetzen des heissen concentrirten Filtrats mit Alkohol als bräunlich gefärbte Kryställchen. Dieselben, bis zum konstanten Gewicht getrocknet, ergaben bei der Analyse folgende Resultate.

Ba-Bestimmung.

Angewandte Substanzmenge
= 0,302 Gr.
Erhalten $BaSO_4$ = 0,116 = 22,07% Ba
berechnet = 22,33% „

Amidonaphtolsulfosäure R 3,2,6.



Die ungenauen Angaben des Patents N. 62964 veranlassten mich auch die Einwirkung von Ammoniak auf Dioxynaphtalinmonosulfosäure R zu untersuchen. 25 Gr. Dioxynaphtalinmonosulfosäure R wurden mit der doppelten Menge starken Ammoniaks im Einschlussrohr 12 bis 14 Stunden auf 130 bis 150° erhitzt, und der dunkelgefärbte Röhreninhalt nach dem Verjagen des Ammoniaks mit Salzsäure schwach angesäuert. Die entstandene Amidonaphtolsulfosäure

fällt als schwerlöslicher krystallinischer Niederschlag aus und wird durch nochmaliges Lösen in Ammoniak und Fällen mit Säure gereinigt. Sie bildet Nädelchen, die auch in heissem Wasser schwer löslich sind und die bei der N_2-Bestimmung folgende Zahlen ergaben.

N_2-Analyse.

Verbrannte Substanzmenge

= 0,200 Gr.

Erhalten 10,54 ccm N_2

bei 17° C. und 745 mm Druck.

$$P = \frac{10{,}54\ (745-16)\ 0{,}1256}{760\ (1+0{,}00367\ .\ 17)\ 0{,}200} = 5{,}98\%\ N_2$$

berechnet = 5,85% „

Die wässrige Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid blau, mit einem Ueberschuss schwarzblau, welches beim Stehen missfarbig wird. Mit Chlorkalk färbt sich die Lösung dunkelbraun, entfärbt sich jedoch beim Kochen. Die Diazoverbindung ist grüngelb, ihre Combination mit R-Salz bildet einen kirschroten Farbstoff. Mit Sodalösung giebt die Diazoverbindung eine blauviollette Färbung.

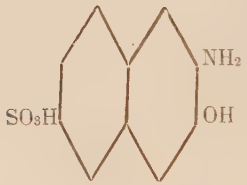
Ba-Salz.

Aus der Lösung des leichtlöslichen Ammoniaksalzes fällt Chlorbaryum das ziemlich schwerlösliche Baryumsalz. Nach Reinigen desselben durch wiederholtes Umkrystallisieren ergab die Analyse folgende Zahlen.

Ba-Bestimmung.

Angewandte Substanzmenge
= 0,320 Gr.
Erhalten $BaSO_4$ = 0,1215 = 22,31% Ba
berechnet = 22,34 % „ „

Amidonaphtolsulfosäure R 2,3,6.



Diese Säure, welche der vorher beschriebenen isomer ist, wurde bereits in der erwähnten Patentanmeldung N. 53076 kurz angeführt. Es schien mir daher zweckmässig, auch diese Angaben näher zu untersuchen.

30 Gr. β-Naphtylamindisulfosäure wurden mit 20 Gr. Wasser und 120 Gr. Aetznatron geschmolzen. Die Schmelze nahm ich in der Weise vor, dass ich erst bei einer Temperatur von 180° C. die Säure zugab, sodann eine halbe Stunde lang auf 230—250°, und schliesslich nochmals 10 Minuten lang auf 280° erhitzte. Nach Beendigung der Reaction goss ich die Schmelze in Wasser, säuerte mit Salzsäure an, und

bei längerem Stehen schied sich die Säure in violettblauer Farbe aus. Die Reinigung dieser Säure, welche in der Patentschrift nicht angegeben ist, habe ich wie aus Folgendem ersichtlich, ausgeführt.

Nach dem Abpressen und Absaugen der Säure, kochte ich dieselbe mit viel Wasser auf und führte sie sodann in das leicht lösliche Calciumsalz durch Zusatz von Kreide über. Nach dem Filtrieren fällt auf Zusatz von Salzsäure zur wässrigen Lösung des Calciumsalzes die freie Säure aus. Um die noch vorhandenen Verunreinigungen der Säure wegzuschaffen, löste ich dieselbe in ammoniakalischem Wasser, kochte mit Tierkohle längere Zeit und fällte nach dem Abfiltrieren in der Hitze die freie Säure aus. Hierbei schied sich dieselbe in fast farblosen Nadeln, ähnlich der mit ihr isomeren Säure aus. Eine N_2-Analyse ergab folgende Zahlen:

N_2-Analyse.

Verbrannte Substanzmenge
= 0,200 Gr.
Erhalten 10,2 ccm N_2
bei 19° C. und 756 mm Druck.

$$P = \frac{10{,}2\ (756-16)\ 0{,}1256}{760\,(1+0{,}00367.19)\ 0{,}200} = 5{,}83\%\ N_2$$

berechnet = 5 85% „

Die Reactionen der auf die eben beschriebene Weise gereinigten Säure stimmen nicht mit den in

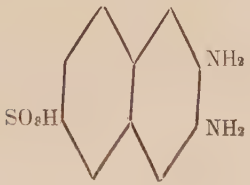
der Patentschrift angegebenen überein. Die Unterschiede sind folgende:

Auf Zusatz von Eisenchlorid nimmt die Säure eine schmutzig-schwarze Färbung an, während in der Patentschrift eine dunkelblaue Färbung angegeben ist Die Diazoverbindung meiner Säure hat gelborange Färbung, während diejenige der Patentschrift rotorange hat. Die Combination mit R-Salz liefert bei meiner Säure einen gelbroten Farbstoff, während derjenige der Patentschrift ein bordeauxroter ist.

Im Anschluss an diese drei Beobachtungen, muss ich erwähnen, dass dieselben, nach meinen vergleichenden Untersuchungen mit der Säure der Patentschrift, als Effekt der in derselben enthaltenen Verunreinigungen betrachtet werden müssen.

Nach dem Vergleichen der Reactionen der Amidonaphtolsulfosäure des Patentes N. 62964 mit den Reactionen der von mir gereinigten Amidonaphtolsulfosäure des Patentes N. 53,076, lässt sich kaum ein Unterschied der für die Isomerie sprechen soll, wahrnehmen. Es bleibt also die Frage offen, welche der beiden Hydroxylgruppen der Dioxynaphtalinmonosulfosäure R. beim Behandeln mit Ammoniak durch NH_2 ersetzt wird. Bei genauer Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse der Natronsalze dieser Säuren, ergiebt sich zwar ein kleiner Unterschied, jedoch bei weitem in nicht so hohem Grade als in der Patentschrift N. 62964 angegeben ist.

Diamidonaphtalinmonosulfosäure R 2,3,6.



Wie schon die Versuche von P. Friedländer und S. v. Zakrzewski [1]) bewiesen haben, dass das 2,3 Dioxynaphtalin durch höheres Erhitzen mit Ammoniak succesive zuerst in Amidonaphtol, sodann in Naphtylendiamin übergeführt werden kann, so war für mich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass auch Dioxynaphtalinmonosulfosäure R. bei energischer Einwirkung von Ammoniak bei höheren Temperaturen in Diamidonaphtalinmonosulfosäure übergeführt werden könnte. Ich erreichte in der That dieses Resultat, indem ich entweder Dioxynaphtalinmonosulfosäure R, oder die obenbeschriebene 3,2,6 Amidonaphtolsulfosäure mit conc. Ammoniak 10—12 Stunden auf 200° C. erhitzte. Der Röhreninhalt wurde nach dem Vertreiben des Ammoniaks mit Salzsäure angesäuert, wobei die wenige noch unverändert gebliebene Dioxymonosulfosäure, in Lösung ging, während die Diamidonaphtalinmonosulfosäure, neben wenig entstandener

[1]) Ber. 27, 761.

Amidooxysulfosäure, ausfiel. Diese beiden Säuren wurden durch die Schwerlöslichkeit der Diamidonaphtalinmonosulfosäure in überschüssiger verdünnter Natronlauge von einander getrennt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren erhält man das diamidomonosulfosaures Natronsalz in fast farblosen schimmernden Blättchen, welche sich in viel heissem Wasser mit stark blauvioletter Fluorescenz lösen. Säuren fällen daraus die auch in heissem Wasser sehr schwerlösliche freie Säure in farblosen glänzenden Nädelchen. Eine N_2-Bestimmung ergab folgende Resultate.

N_2-Analyse.

Verbrannte Substanzmenge
= 0,200 Gr.
Erhalten 20,2 ccm N_2
bei 13° C. und 756 mm. Druck

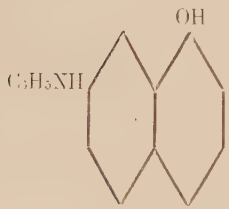
$$P \quad \frac{20{,}2\,(756-13)\;0{,}1256}{760\;(1+0{,}00367\,.\,13)\;0{,}200} \qquad 11{,}63^{0}{}_{0}\;N_2$$

berechnet = 11,76% „

In ihren Eigenschaften unterscheidet sich diese Säure wesentlich von den beiden Amidonaphtolsulfosäuren R dadurch, dass sie mit salpetriger Säure keine Diazoverbindungen liefert. Es entsteht hierbei vielmehr die Sulfosäure eines 2,3 Naphtylenazimids, welches bereits von P. Friedländer und S. v. Zakrzewski [1]) beschrieben wurde.

[1]) Ber. 27, 762.

Oxynaphtylphenylamin 1,7



Aus Obigem geht hervor, dass in der Dioxynaphtalinmonosulfosäure R, welche zwei Hydroxylgruppen in der β-Stellung enthält, durch Erhitzen mit Ammoniak erst eine, dann die zweite Hydroxylgruppe durch NH_2 ersetzt werden kann, dagegen verläuft die Reaction weniger glatt bei der Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, welche eine Hydroxylgruppe in der α-Stellung enthält. Es schien daher von Interesse, das dieser Säure zu Grunde liegende 1,7 Dioxynaphtalin auf sein Verhalten gegen Ammoniak und Aminbasen zu untersuchen. Zu diesem Zwecke stellte ich mir die Verbindung auf folgendem, vor kurzem von P. Friedländer und S. Zimberg[1]) gefundenen, Wege dar. Erhitzt man 1,7,2 Dioxynaphtoësäure oder 1,7,2,4 Dioxynaphtoëmonosulfosäure mit Anilin auf 120° C., so spaltet sich die Carboxylgruppe resp. die Carboxyl und die Sulfogruppe ab, und man erhält das 1,7 Dioxynaphtalin. Erhitzt man dieses

---

[1]) Ber. 29, 40.

1,7 Dioxynaphtalin mit Ammoniak auf 170—180° C., so entsteht ausschliesslich Amidonaphtol, welches mit dem von P. Friedländer und St. Szymansky[1]) beschriebenen identisch ist. Ebenso glatt geht die Reaction, wenn man die Verbindung mit Anilin und salzsäurem Anilin erhitzt. Anstatt von dem Dioxynaphtalin, bin ich von der Dioxynaphtoëmonosulfosäure und von der Dioxynaphtoësäure ausgegangen, wobei ich immer zu dem gleichen Resultate gelangte.

10 Gr. Dioxynaphtoësäure wurden mit ebensoviel salzsaurem Anilin und 30 Gr. Anilin eine Stunde mit Rückflusskühler erhitzt. Nach dem fast vollständigen Verjagen des Anilins durch Erhitzen, blieb eine dunkelbraune, zähe Flüssigkeit zurück. Um dieselbe von dem noch in geringer Menge zurückgebliebenen Anilin zu befreien, wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei das Anilin als salzsaures Anilin in Lösung geht, und der gebildete Körper mit Aether extrahirt werden kann. Der Rückstand, der weder von der Salzsäure noch vom Aether aufgenommen wird, löst sich in heissem Alkohol, wird aus der Lösung mit Wasser gefällt, und nun mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt eine braunrötliche, zähe Flüssigkeit zurück, welche beim Reiben mit dem Glasstabe sofort erstarrt. Die Oxyverbindung wird aus viel heissem Wasser umkrystallisiert, aus welchem sie in

[1]) Ber. 25, 2076.

Form von weissen Nadeln vom Schm. P. 105° sich abscheidet. Eine Verbrennung ergab folgende Resultate:

C- und H-Bestimmung.

Verbrannte Substanzmenge
= 0,194 Gr.
Erhalten CO_2 = 0,585 Gr.
entsprechend C = 81,95%
berechnet C = 81,70%
Erhalten H_2O = 0,107 Gr.
entsprehend H = 5,67%
berechnet H = 5,53%

N_2-Bestimmung.

Verbrannte Substanzmenge
= 0,120 Gr.
Erhalten 6,6 ccm N_2
bei 25° C. und 753 mm Druck.

$$P = \frac{6{,}6\ (753-24)\ 0{,}1256}{760\ (1+0{,}00367\cdot 25)\ 0{,}120} = 6{,}06\%\ N_2$$

berechnet = 5,95% „

Dieser Körper ist in Wasser schwer löslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Xylol, krystallisiert aber am besten aus viel heissem Wasser. Mit Eisenchlorid und Chlorkalk giebt dieser Körper, im Gegensatz zum 1,7 Dioxynaphtalin keine Färbung. Seine verdünnte Lösung zeigt starke Fluorescenz.

Seitdem es v. Kostanecki gelungen ist die sehr charakteristische Reaction der Ortho-Nitrosonaphtole ausfindig zu machen, wird dieser Umstand benützt, um die Constitution unbekannter Naphtolderivate zu ermitteln. So charakterisierten P. Friedländer und R. Herzfeld [1]) die Schäffer'sche Säure als eine Orthosulfosäure des α-Naphtols. Die Nitrosoverbindungen sind ferner äusserst reactionsfähige Körper und beanspruchen daher schon für sich hohes Interesse. Ich untersuchte also die Einwirkung von salpetriger Säure auf die schon oben erwähnten Säuren und deren Isomere, und stellte mit Hilfe der Konstanecki'schen Regel die Stellung der Nitrosogruppe zur Oxygruppe fest.

Nitrosodioxynaphtoëmonosulfosäure.

10 Gr. Dioxynaphtoëmonosulfosäure 1,7,2,4 wurden in verdünnter Soda gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, und in der Kälte mit Essigsäure behandelt. Alsbald schied sich die Nitrosoverbindung als ziegelroter krystallinischer Niederschlag ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, stellte derselbe ziegelrote Nädelchen dar. Eine N_2-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

N_2-Bestimmung.
Verbrannte Substanzmenge
= 0,1365 Gr.

[1]) Inaug. Dissert. Karlsruhe 1894.

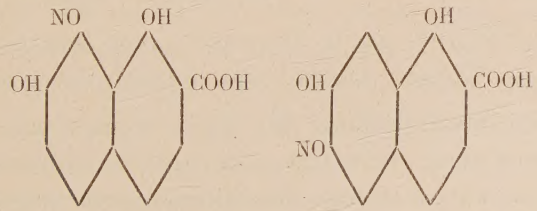
Erhalten 5,5 ccm. N_2
bei 20° C. und 755 mm. Druck.

$$P = \frac{5{,}5\ (755-17)\ 0{,}1256}{760\ (1 + 0{,}00367\ .\ 20)\ 0{,}1365} = 4{,}6\ \%\ N_2$$

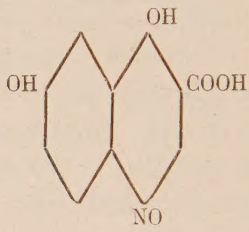
berechnet = 4,47 % „

Die Nitrosoverbindung ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol und Eisessig; in Aether, Benzol und Aceton unlöslich. Die Nitrosoverbindung giebt mit Eisenoxydulsalzen die für die Orthonitrosoverbindungen charakteristische intensive grüne Färbung. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und conc. Salzsäure bekommt man ein Zinndoppelsalz in Form von farblosen Nadeln.

Meine Vermutung, dass beim Behandeln der Dioxynaphtoëmonosulfosäure mit salpetriger Säure, die NO-Gruppe, die Stelle der Carboxylgruppe einnehmen würde, erwies sich durch die Analyse und durch angestellte Parallelversuche, namentlich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,7,4 Dioxynaphtalinmonosulfosäure, als eine irrige. Zu dieser Annahme wurde ich hauptsächlich durch die Labilität der Carboxylgruppe, die ich oben erwähnte, veranlasst. Jedenfalls bleiben noch für die Constitution dieser Nitrosoverbindung folgende zwei Möglichkeiten übrig.



Nitrosodioxynaphtoësäure 4,7,1,2.



10 Gr. Dioxynaphtoësäure 1,7,2 wurden in Soda gelöst, mit einem Molecül Natriumnitrit versetzt, und in der Kälte Essigsäure zugegeben. Alsbald schied sich die Nitrosoverbindung als dunkel rötliche Masse ab. Aus viel heissem Wasser umkrystallisiert, stellte sie ein dunkel rötliches Pulver dar. Eine N_2-Analyse ergab folgende Resultate:

N_2-Bestimmung
Verbrannte Substanzmenge
= 0,220 Gr.
Erhalten 11,6 ccm. N_2
bei 12° C. und 754 mm Druck.

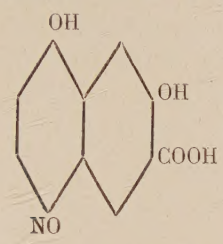
$$P = \frac{11{,}6\ (754-10)\ 0{,}1256}{760(1+0{,}00367.12)0{,}220} = 6{,}1\%\ N_2$$

berechnet = 6,0% „

Der Körper ist in heissem Aceton und Eisessig löslich, in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich.

Die Para-Stellung der Nitrosogruppe zur Oxygruppe in dieser Verbindung ist durch die Abwesenheit der grünen Färbung mit Eisenoxydulsalzen begründet.

Nitrosodioxynaphtoësäure 5,8,2,3.



10 Gr. Dioxynaphtoësäure 8,2,3 werden mit verdünnter heisser Sodalösung versetzt, sodann abgekühlt, die für eine NO-Gruppe berechnete Menge Natriumnitrit hinzugegeben, und mit Essigsäure angesäuert. Alsbald beginnt eine nahezu quantitative Abscheidung der Nitrososäure in Form eines Pulvers von dunkel ponceauroter Farbe.

Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser ergab eine N_2-Analyse folgende Zahlen.

N_2-Bestimmung.

Verbrannte Substanzmenge
= 0,200 Gr.

Erhalten 10,4 ccm N_2.
bei 8° C. und 750 mm Druck.

$$P = \frac{10{,}4\ (750-8)\ 0{,}1256}{760\ (1\ +\ 0{,}00367\ .\ 8)\ 0{,}2} = 6{,}09\ \%\ \text{N.}$$

berechnet = 6,0 % „

Diese Nitrososäure ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, dagegen löst sie sich in heissem Wasser.

Die Nitrosoverbindung liefert ein dissociirbares Ammoniaksalz. Auch hier ist die Para-Stellung der Nitrosogruppe zur Oxygruppe durch die Abwesenheit einer grünen Färbung mit Eisenoxydulsalzen begründet.

Zum Schlusse meiner Arbeit möchte ich noch einige Beobachtungen mitteilen, deren analytische Bestätigung zu liefern, wegen Mangels an Material, mir nicht mehr möglich war.

Jch hatte eine Reduction der Nitrosoverbindung 5,8,2,3 mit Zinnchlorür und conc. Salzsäure vorgenommen, welche mir ein Zinndoppelsalz lieferte, das ich durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Ausfällen mit Salzsäure in das entsprechende Chlorhydrat überführte.

Durch Erhitzen mit Wasser liess sich die Salzsäure abspalten, und ich erhielt einen flockigen Niederschlag, welcher bei längerem Stehen schöne, grosse Nadeln bildete. Dieselben sind leicht löslich in Aether und Alkohol.

Eine angestellte Verbrennung ergab die Abwesenheit von Stickstoff, was ich mir nur damit erklären konnte, dass die Amidogruppe als Ammoniak sich abgespalten hat. Eine mit diesem Körper in der Kälte vorgenommene Oxydation mit verdünntem Kaliumbichromat in schwefelsäurer Lösung, lieferte ein rotes Product, das mit dem Naphtazarin grosse Aehnlichkeit aufweist. Die Aehnlichkeit ist aus folgenden Reactionen ersichtlich.

Die alkalische Lösung besitzt die gleiche Färbung, wie die Lösung des Naphtazarins in Alkalien. Ferner ist die Fähigkeit auf Alaunbeizen zu färben, die gleiche, wie die des Naphtazarins, was durch sorgfältiges Probefärben nachgewiesen wurde. Weitere Untersuchung über diesen Körper werde ich mir für die Zukunft vorbehalten.